

⑫ 公開特許公報(A)

平4-59344

⑤Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)2月26日
 B 29 C 71/02 8115-4F
 C 08 J 7/00 3 0 1 7258-4F
 D 06 M 11/34
 // D 06 C 9/02 7199-3B
 9048-3B D 06 M 1/00
 審査請求 未請求 請求項の数 5 (全7頁)

⑭発明の名称 炎中反応による高分子の表層改質方法および高分子成形品

⑯特 願 平2-173520

⑰出 願 平2(1990)6月29日

⑱発 明 者 今 井 史 朗 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑱発 明 者 岡 本 三 宜 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑱発 明 者 田 口 節 男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
 ⑲出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明 細 書

1. 発明の名称

炎中反応による高分子の表層改質方法および高分子成形品

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物(これをAという)を、燃料(Bという)と酸化性化合物または酸化剤(これらをCという)との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料(B)とは異なる1種以上の第三の成分(これをDという)が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法。

(2) 高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物(これをAという)を、燃料(Bという)と酸化性化合物また

は酸化剤(これらをCという)との燃焼によって生じる燃焼炎中通過させ、引き続き、前記燃料(B)とは異なりかつ可燃性を有する1種以上の第三の成分(これをDという)と酸化性化合物または酸化剤(これらをC'という)との燃焼により形成せしめた第二の炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法。

(3) 高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物(これをAという)を、燃料(Bという)と酸化性化合物または酸化剤(これらをCという)との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料(B)とは異なる1種以上の第三の成分(これをDという)が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過させ、さらに、これに引き続いて、前記燃料(B)及び可燃性を有する1種以上の第三の成分である前記物質(D)とは異なる物質(これをEという)と酸化性化合物または酸化剤(これ

らをC' という)との燃焼により形成せしめた第二の炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法。

(4) 高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種であって、燃料(Bという)と酸化性化合物または酸化剤(これらをCという)との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料(B)とは異なる1種以上の第三成分(これをDという)が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過せしめることにより改質された表層を有してなることを特徴とする繊維、布帛、不織布、フィルム、シート、またはそれら以外的高分子成形品。

(5) タイヤコード、ベルト用コード、ロープ、漁網、あるいはテグス用等の産業用の繊維であって、燃料(Bという)と酸化性化合物または酸化剤(これらをCという)との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃

料(B)とは異なる1種以上の第三成分(これをDという)が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過せしめることにより改質された表層を有してなることを特徴とする産業用繊維。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、炎中反応により、繊維をはじめとする各種高分子成形品の極限表層の特性を改質する方法に関するものである。

[従来の技術]

従来、繊維や布帛あるいはフィルムなどへ種々の特性を付与するためや、また、例えば、親水性の付与、接着性の向上などを図るための表面改質方法として種々の加工方法が各種分野で広く行われている。

例えば、金属蒸着加工は、装飾関係としての金糸や銀糸などのラメ糸の製造方法をはじめ、保温性などを目的にした衣料関係、あるいは光学関係、包装関係、電気関係分野への応用等として広く実

施されているが、蒸着層と被蒸着物である繊維、布帛、あるいはフィルムなどとの接着力は充分満足されるレベルのものではないため、繰り返しの屈曲などの外力を受けると、該蒸着層が剥離、脱落するという問題があった。

また、布帛やフィルムに多孔質や非多孔質の膜など、高分子物質などをコートあるいはラミネートして、例えば、防水性、透湿性の付与、あるいは、防湿性の付与や酸素ガス透過性の改良など種々の特性を付与した布帛、シート、ラッピング素材等々が広く応用展開されているが、かかるコーティングあるいはラミネート布帛やフィルムあるいはシート分野においても、基材である繊維布帛やフィルム等とコーティング膜との接着強度やラミネート強度が充分満足され得るレベルではないため、繰り返し外力が加わったりすると、膜剥離やラミネート剥離が生ずるといった問題があった。

さらに別の例としては、タイヤコードなどにおいては、繊維とゴムとの接着力の向上、耐久性の向上などを目的として、従来から、熱板、スチー

ムボックス、あるいは特殊油剤の付与などの方法を用いて繊維表面の結晶配向を乱す方法等の処理が種々行われていたが、かかる方法にあっても得られる効果は必ずしも充分なものではなかった。

一方、合成樹脂成形品の表面の親水化、あるいは濡れ性の改良、接着性の改良などとして、コロナ放電処理、プラズマ処理、スパッタエッチング処理等が近年試みられてきているが、これらは、いずれも設備が過大なものとなり、また、生産性にも劣り、コスト高になる等の問題が存在するものであった。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、繊維をはじめ、布帛、フィルム、シートなど各種の高分子成形品の表面に、親水性、接着性などの改質された機能性を極めて効果的に付与し得て、かつ、その表面改質処理を非常に高速度で行うことのできる高分子表面の改質方法を提供することにある。

また、別の目的は、タイヤコード、ベルト用コード、ロープ、漁網、テグスなどの産業用繊維に

において、これらの繊維が本来有している諸特性を低下させることなく、接着性を向上させたり、表面配向を乱し、クラックなどの欠陥が入りにくくし、耐屈曲性、耐疲労性、結節強度の向上が大幅に期待でき、かつ、かかる処理が生産性に富む高速度で実施することができる繊維表面の改質方法を提供することにある。

特に、本発明は、これらの目的を達成するために、表層といっても、特に極限表層とでも言うべきごく薄い表面層の改質を良好に行なわしめるのに効果的な高分子表面の改質方法を提供せんとするにある。

しかし、本発明の目的は、上述のような新規な高分子の表層改質方法と、同方法により得られる新規な表層の改質された各種の高分子成形品を提供せんとするにある。

[課題を解決するための手段]

本発明者らは、上述した如き目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、例えば、都市ガス、アセチレンガス、プロパンガスなどの一般に用い

られる燃料を、空気または酸素などの酸化性ガス中で燃焼させるとともに、かかる燃焼炎の中またはその燃焼炎の近傍に、該燃料とは異なる1種以上の第三の成分が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過せしめることにより、高分子成形品の極限表層とでも言うべき薄い表面層を、非常に効果的に改質することができて、親水性や接着性などの機能性を付与することができるばかりでなく、また、詳細は明らかでないが、該炎の熱的效果なども加わり、屈曲性や耐疲労性や結節強度などにも優れた繊維等の高分子成形品を得ることができることを見出し本発明に到達した。

本発明は、次の構成を有する。

すなわち、本発明の高分子の表層改質方法は、高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物（これをAという）を、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる

燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料（B）とは異なる1種以上の第三の成分（これをDという）が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法である。

あるいはまた、本発明の高分子の表層改質方法は、高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物（これをAという）を、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中通過させ、引き続き、前記燃料（B）とは異なりかつ可燃性を有する1種以上の第三の成分（これをDという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをC'という）との燃焼により形成せしめた第二の炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法である。

あるいはまた、高分子よりなる繊維、布帛、不

織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種の被処理物（これをAという）を、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料（B）とは異なる1種以上の第三の成分（これをDという）が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過させ、さらに、これに引き続いて、前記燃料（B）及び可燃性を有する1種以上の第三の成分である前記物質（D）とは異なる物質（これをEという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをC'という）との燃焼により形成せしめた第二の炎の中を通過させることを特徴とする炎中反応による高分子の表層改質方法である。

あるいは、本発明の高分子成形品は、高分子よりなる繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびそれら以外の成形品の群から選ばれた少なくとも1種であって、燃料（Bという）と酸化性化

合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料（B）とは異なる1種以上の第三成分（これをDという）が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過せしめることにより改質された表層を有してなることを特徴とする繊維、布帛、不織布、フィルム、シート、またはそれら以外の高分子成形品である。

あるいはまた、本発明の高分子成形品は、特に、タイヤコード、ベルト用コード、ロープ、漁網、あるいはテグス用等の産業用の繊維であって、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料（B）とは異なる1種以上の第三成分（これをDという）が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過せしめることにより改質された表層を有してなることを特徴とする産業用繊維である。

なる。

本発明では、かかる炎中に生じた活性化された原子、分子、遊離基やあるいは各種活性化されたイオン種などを積極的に利用することを、以下「炎中反応」と呼び、さらにその特異な技術思想などにつき詳細に説明をする。

従来、炎を用いる加工として毛焼き加工があった。かかる毛焼き加工処理は、織おろしのままの織物では、表面に粗雑な短毛が密生しているためこの毛羽がその外観を害し、光沢を減じ色艶においても何となくボケてくるためにこれを焼却清掃して織目を判然とさせることを目的として、いわゆる梳毛織物のクリア仕上げに採用されてきている。しかしながら、従来のかかる毛焼き加工の場合、毛羽を焼いて除去することに主眼がおかれ、すなわちもとの形態を変化させることに主眼が置かれ、本発明の如きに、燃焼炎処理で表面改質が達成され得るとの技術思想は考えられもしていなかった。

なお、燃焼炎で表面処理する方法として、単な

【作用】

本発明の高分子の表層改質方法は、「炎」の中の反応を利用するという特異なものである。

かかる本発明の炎中反応による高分子の表層改質方法は、燃料の燃焼によって生じた燃焼炎中またはその近傍において、該燃料とは異なる1種以上の第三の成分が存在する状態かまたは燃焼または化学化学反応をしつつある状態に構成された炎の中に、被処理物たる高分子成形品を通過させることにより、該炎中に生じた、燃料をはじめ酸化性化合物・酸化剤に基づく、数多くの不安定な各種の活性化された原子、分子、遊離基はもとより、かかる燃焼炎中またはその近傍に存在するかまたは燃焼または化学反応しつつ存在する第三の成分が、かかる燃焼熱などによって分解などして生じることに基づく、各種の活性化された原子、分子、遊離基やあるいは各種活性化されたイオン種などにより、被処理物たる繊維をはじめとする種々の高分子成形品の表面が活性化あるいは改質されて、親水性、接着性などの機能性が付与されることと

る燃焼炎で処理する方法も考えられるが、単なる燃料を燃焼させることによって生じる燃焼炎だけでは、その改質効果は十分なものではない場合が多かった。

これに対して、本発明では、かかる燃焼炎中またはその近傍において、少なくとも1種以上の第三の成分が存在するかまたは燃焼または化学反応しつつある炎とさせて、その炎をうまく処理に用いることにより、活性化した遊離基などが数多く存在し、はじめて効率的に高分子表面を改質させることができるに至ったのである。

本発明において、上述の燃焼炎を発生させる燃料（B）としては、特別には限定されず、一般に用いられている都市ガス、アセチレンガス、プロパンガス、ブタンガス、ジシアン、水素などの燃料ガスや石油などの液体、石炭などの固体のものなどを用いることができる。

また、かかる燃料を燃焼させるために用いられる酸化性化合物・酸化剤（C）としては、空気または酸素などの酸化性気体が好適であるが、助燃

剤や酸化剤を用いてもよい。

例えば、かかる燃料ガスと酸化性気体（C）は、あらかじめ、混合した後、バーナーから噴出させ、燃焼させて、層流炎を形成せしめてもよく、あるいは、燃料ガスと酸化性気体をバーナーを出るまでは別々の流路から導き、炎の中ではじめて混合させ、拡散炎を形成せしめてもよい。前者のバーナーとしては、例えば、ブンゼンバーナーなどの基本構造をもつバーナーなどを用いることができる。また、後者のバーナーとしては、例えば、噴霧バーナーなどを用いることができる。かかるバーナーの構造、種類については、処理する対象物、使用する燃料ガスなどの種類により適宜選択することができる。

かかる第一の燃焼炎中またはその近傍に存在させてまたは燃焼または化学反応させて、第二の炎を形成させる少なくとも1種以上の第三の成分

（D）としては、目的とする改質・改質特性を得るために適宜選択して使用することができ、特に限定されるものではなく、種々のものをその目的

の近傍に第三の成分（D）を位置させることにより形成されるものであるが、「近傍」というのは、第三の成分（D）が該燃焼炎の影響を受け、活性化したり、分解したりあるいは化学反応するなどの影響を受ける距離以内にあることを意味する。

本発明では、かかる第二の炎を用いて、被処理対象物（A）である高分子の少なくとも極限表層を改質するものであるが、その被処理対象物としては、少なくともその表面の一部が該炎中を通過できるものであれば、繊維、布帛、不織布、フィルム、シートおよびその他の高分子成形品であれば、いかなる形状のものであってもよい。

かかる炎中を通過させることにより、炎中反応にて高分子表面の改質が達成されるが、かかる炎中の布帛やフィルム、シートなどが通過する地点の温度については、厳密な測定が困難であるが、高温であるほうが好ましく、またより多く前述の活性種が発生していることが好ましい。

また、本発明を実施するに際しては、例えば、空気または酸素などの酸化性気体の供給量は、上

に合わせ用いることができる。一例をあげれば、有機物としては、セルロースやタンパクをはじめ、含フッ素化合物、含シリコン化合物、ポリエチレンオキシドなどのエーテル系高分子、ポリアセタールなどのホルマリン系誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などの誘導体など種々のものを用いることができる。また、無機系化合物としては、炭化ジルコニウム、炭化ケイ素などの炭化物、チッ化ケイ素、チッ化ホウ素などのチッ化物などを一例としてあげることができる。また、金属類としては、各種軽金属単体や希土類をはじめ金属酸化物、金属チッ化物やあるいは各種金属塩、金属鎖体化合物などを用いることができる。

かかる第三の成分が少なくとも1種以上、上記燃焼炎中またはその近傍に存在する状態または燃焼または化学反応しつつある状態に構成することによって、本発明にかかる炎は形成される。かかる炎の構成方法は、特に限定されるものではなく、用いられる第三の成分に適宜最適な方法を選択することで達成される。該炎は、燃焼炎中またはそ

記活性種が多く発生するよう適宜調整するのが好ましい。

被処理対象物（A）としては、高分子より成形されたなるものであればよく、例えば、繊維であれば、天然繊維、化学繊維・合成繊維のいずれであってよい。かかる繊維を織り、編みなどして布帛形成した織編物などの布帛形状のもの、あるいは抄紙法やニードルパンチ法などによる不織布となして後に処理に供してもよい。また、フィルムやその他シート状、あるいは不定形の様々な高分子成形品として処理してもかまわなく、所望に応じて、いかなる形状のものであってもよい。

かかる炎で処理するとき、その通過速度（処理速度）は、処理される繊維をはじめとする種々の高分子成形品の形態、性状等にも依存し、一律的に定められるものではないが、予め予備試験を重ねることなどによって好適な範囲を求めることは比較的簡単である。

なお、例えば、布帛などでは、拡布状態で走行させるのが好ましく、繊維などでは、例えば、ペ

ンディングロールなどを用いて、繊維を開織した状態で処理するのが好ましい。

もちろん、被処理物が固定されていて、炎側が通過する処理態様としてもよい。また、通過回数は複数回としてもよい。

また、燃焼炎と第二の炎の二種の炎を、二段階にして使用した処理方法も効果的なものである。

すなわち、まず、被処理物を、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中に通過させて、引き続き、前記燃料（B）とは異なりかつ可燃性を有する1種以上の第三の成分（これをDという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをC'という）との燃焼により形成せしめた炎の中を通過させるのも表面の改質に効果的なものであり、特に、このような二段階にわたる処理を行なうと、効率的に高分子表面を改質できるばかりか、単なる第一の燃焼炎処理のみでは得られなかった特異な特性の付与が可能となるのである。

さらにまた、前述の炎による処理を二段階、も

しくはそれ以上にわたって行なうこと、それも、第三の成分としては、各段階で相異なるものを用いた複数回処理を行なうことも有効である。すなわち、被処理物（これをAという）を、燃料（Bという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをCという）との燃焼によって生じる燃焼炎中または該燃焼炎の近傍において、前記燃料（B）とは異なる1種以上の第三の成分（これをDという）が存在する状態かまたは燃焼または化学反応しつつある状態に構成された炎の中を通過させ、さらに、これに引き続いて、前記燃料（B）とは異なりかつ可燃性を有する1種以上の第三の成分であり、かつ前記物質（D）とは異なる物質（これをEという）と酸化性化合物または酸化剤（これらをC'という）との燃焼により形成せしめた炎の中を通過させるのも表面の改質に効果的なものであり、特に、このような二段階にわたる処理を行なうと、改質効果が飛躍的に向上するとともに、特異な、複合された特性の付与も可能となる。

これら複数段階にわたる炎中処理において、そ

れぞれの炎の形成に用いられる酸化性化合物または酸化剤は、相異しているものであってもよい。

[実施例]

以下に実施例を示すが、本発明の有効性や権利の範囲はこれによって限定されたり、制限を受けるものではない。

実施例 1

燃料ガスとして、都市ガスを用い、酸化性ガスとして空気を使用し、層流炎を形成した。しかる後、かかる燃焼炎中に、第三の成分として、ポリアセタールの微粉末を噴霧し、該ポリアセタールをも燃焼せしめることにより構成された炎を形成せしめた。

次いで、かかる炎中に、レーヨン・フィラメント系を、単糸が開織した状態で、かつ、該フィラメント系が燃焼することのない速度（炎の強弱に合わせて、約50～1000m/分）させた。

しかる後、かかるレーヨン・フィラメント系と未処理のフィラメント系の2種に水を十分含ませた状態にした後、土中に入れた。

一定期間ごとに、土中から取りだし強伸度を測定したところ、本発明にかかるレーヨン・フィラメント系は未処理品（比較例）に比べ強度劣化程度が極めて少なく劣化しにくいものであった。

実施例 2

燃料ガスとして、プロパンガスを用い、酸化性ガスとしては空気を使用し、燃焼炎を作成した。かかる燃焼炎中に、ポリエチレンオキシドを噴霧し、該ポリエチレンオキシドも燃焼しつつある第二の炎を形成させた。

次いで、ポリエチレンテレフタレートからなる高密度タフタを、その布帛が燃焼しない範囲の速度（炎の強弱に合わせて、約50～1000m/分）で上記の炎中を通過させた。

しかる後、かかる処理を施した布帛に水滴を静かに滴下したところ、直ちに水滴は染み込みはじめた。一方、未処理の布帛は、同様に、水滴を滴下しても、しばらくの間、水滴が布帛表面の上にとったままであり、染み込みはじめるまでにある程度の時間を要した。また、プロパンガスの燃焼

だけで生ずる燃焼炎中を通過させた布帛は、未処理のものよりは水滴の染み込み程度は速かったが、本発明のものに比べてかなり劣っていた。

〔発明の効果〕

本発明の炎中反応による高分子の少なくとも極限表面層の改質する方法によれば、被処理物の本来の形態や物性を損なうことなく、相当な処理速度で、親水性や接着性などの機能性を付与することができ、かつ、その効果も著しいものを得ることができる。

さらに、熱的作用なども加わり、表面層が改質されるのみならず、耐久性や耐屈曲性、あるいは結節強度などの特性に優れたタイヤ、コンベアベルトなど各種ベルト、ホース、ロープ、ゴムローラ、ダイヤフラム、テグスなどの工業製品にも好ましく用いることができる性能の優れた産業用繊維をも提供することができる。

特許出願人 東レ株式会社